



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105834449 A

(43)申请公布日 2016.08.10

(21)申请号 201610288834.6

(22)申请日 2016.05.04

(71)申请人 苏州思美特表面材料科技有限公司

地址 215000 江苏省苏州市工业园区唯华
路6号金沙商务广场1幢16楼1617-
1624室

(72)发明人 龚强

(74)专利代理机构 苏州创元专利商标事务所有
限公司 32103

代理人 范晴

(51)Int.Cl.

B22F 9/24(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54)发明名称

一种利用微纳米气泡作为晶种诱导生产银粉的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种利用微纳米尺寸气泡作为晶种诱导生产球型和类球型银粉的制备方法,具体包括步骤:将配置好的分散剂溶液预先加入到反应釜内,开启微纳米气泡发生器,在反应釜内的分散剂溶液中产生可控的微纳米气泡(0.1nm~900nm),随后同时加入配制好的氧化液(含有银离子或银氨溶液的水溶液)和还原液(含有一种或多种羟胺类化合物或维生素C或甲醛或水合肼的水溶液),在强烈搅拌下进行还原反应,利用在分散剂溶液内预先生成的微纳米气泡作为晶种,在整个还原反应过程中这些微纳米气泡晶种可以有效的控制被还原银颗粒的粒径。该发明方法可以有效控制银粉在生产过程中的颗粒粒径,同时对晶核生长速率和分散性具有良好的控制,所生产的银粉具有非常好的结晶度、球形度、高振实和高分散性,尤其银粉颗粒内部的疏松结构对于银粉的活性有很大帮助。



CN 105834449 A

1. 一种利用微纳米气泡作为晶种诱导生产银粉的制备方法,其特征在于,其包括如下步骤:

(1)氧化剂溶液的配制,将金属硝酸盐或硫酸盐固体溶解于去离子水中,或再加入氨水生成络合金属氨溶液,保持氧化剂溶液中[金属离子]浓度=0.1~10摩尔/升,或再加入聚乙烯吡咯烷酮PVP或聚乙二醇400或吐温40或丙三醇的一种或多种,充分搅拌后保持10~50℃恒温状态;

(2)还原剂溶液配制,在去离子水中加入一种或多种羟胺类化合物固体或维生素C或甲醛或水合肼还原剂溶解制成,保持还原剂溶液中[还原剂]浓度=0.1~10摩尔/升,还原剂溶液体积是氧化剂溶液体积的0.5~5倍,充分搅拌后保持10~50℃恒温状态;

(3)分散剂溶液配制:将一种或多种分散剂加入到去离子水中,上述分散剂在去离子水中的总质量是氧化剂溶液中银摩尔质量的0.01~5倍,充分搅拌后保持10~50℃恒温状态;

(4)絮凝剂的配制,称取每批次反应生成金属粉末质量0.01%~10%的油酸或反应生成金属粉末质量0.01%~10%的一种或多种油酸盐,将它们加入絮凝剂配制罐内再加入少量酒精互溶后即可;

(5)反应开始前,在反应釜中加入配制好的分散剂溶液,开启搅拌,同时开启微纳米气泡发生器,在反应釜内的分散剂溶液中产生可控的微纳米气泡,气泡直径0.1nm~900nm,随后同时定流量加入氧化剂溶液和还原剂溶液,流量为:0.1L~100L/Min;

(6)反应完成后,将反应釜中溶液排入絮凝沉淀釜中,加入絮凝剂,快速搅拌1~60min后静置沉淀分离得到各种不同粒径范围的银粉。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于所述步骤(2)还原剂溶液配制中还原剂选自羟胺,硫酸羟胺,硝酸羟胺,维生素C,37%~40%的甲醛溶液,水合肼的一种或两种以上的混合物。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,还原剂在溶液中与前述步骤(1)中的金属离子摩尔比为:[金属离子]:[羟胺]=1:0.1~10,或[金属离子]:[硫酸羟胺]=1:0.1~10,或[金属离子]:[硝酸羟胺]=1:0.1~10,或[金属离子]:[维生素C]=1:0.1~10,或[金属离子]:[甲醛]=1:0.1~10,或[金属离子]:[水合肼]=1:0.1~10,充分搅拌后保持10~50℃恒温状态。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤步骤(3)分散剂选用如下一种或多种:聚乙烯吡咯烷酮(PVP),聚乙二醇400,吐温40,丙三醇,将其加入到前述还原剂溶液体积0.5~2倍的去离子水中。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(5)中微纳米气泡发生器产生的微纳米气泡直径1nm~900nm。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,制备得到的银粉为球形和类球形微米级颗粒。

7. 根据权利要求1或6所述的制备方法,其特征在于,所述银粉颗粒内部为疏松结构。

8. 一种根据权利要求1-6任一项所述的制备方法得到的银粉。

一种利用微纳米气泡作为晶种诱导生产银粉的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及材料技术领域,特别涉及一种微米级银粉的制备方法。

背景技术

[0002] 银粉在太阳能、电子工业的电子元器件制造、电镀、电池及化工催化、首饰等行业有广泛的应用。随着电子元件向微型化和高性能方向的发展,对银粉的烧结活性、分散性、球形度、结晶度等性能指标提出了更高的要求。目前,银粉的制备方法包括物理方法和化学方法,物理方法包括雾化法、气相蒸发冷凝法、研磨法等。化学法主要包括液相还原法、电化学沉积法,电解法等。由于物理法存在高成本低产率的问题,现在广泛使用的化学液相还原法,即通过含银离子的盐溶液或氧化物通过化学反应反应还原为银,如专利CN2014 10394624.6公开了一种将含金属盐,采用液相还原法生成银粉的方法。

[0003] 金属粉末习惯上分为粗粉、中等粉、细粉、微细粉和超细粉五个等级。还原法制成的粉末颗粒大多为海绵结构的不规则形状。粉末粒度主要取决于还原温度、时间和原料的粒度等因素。为解决上述技术问题,本发明由此而来。

发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题是提供一种不同于现有技术的微米级银粉的制备方法。

[0005] 为了解决上述技术问题,本发明的技术方案是利用微纳米气泡作为晶种诱导生产银粉末的一种制备方法,其特点在于,其包括如下步骤:

[0006] (1)氧化剂溶液的配制,将金属硝酸盐或硫酸盐固体溶解于去离子水中,或再加入氨水生成络合金属铵溶液,保持氧化剂溶液中[金属离子]浓度=0.1~10摩尔/升,或再加入聚乙烯吡咯烷酮PVP或聚乙二醇400或吐温40或丙三醇的一种或多种,充分搅拌后保持10~50℃恒温状态;

[0007] (2)还原剂溶液配制,在去离子水中加入一种或多种羟胺类化合物固体或维生素C或甲醛或水合肼还原剂溶解制成,保持还原剂溶液中[还原剂]浓度=0.1~10摩尔/升,还原剂溶液体积是氧化剂溶液体积的0.5~5倍,充分搅拌后保持10~50℃恒温状态;

[0008] (3)分散剂溶液配制:将一种或多种分散剂加入到去离子水中,上述分散剂在去离子水中的总质量是氧化剂溶液中银摩尔质量的0.01~5倍,充分搅拌后保持10~50℃恒温状态;

[0009] (4)絮凝剂的配制,称取每批次反应生成金属粉末质量0.01%~10%的油酸或反应生成金属粉末质量0.01%~10%的一种或多种油酸盐,将它们加入絮凝剂配制罐内再加入少量酒精互溶后即可;

[0010] (5)反应开始前,在反应釜中加入配制好的分散剂溶液,开启搅拌,同时开启微纳米气泡发生器,在反应釜内的分散剂溶液中产生可控的微纳米气泡,气泡直径0.1nm~900nm,随后同时定流量加入氧化剂溶液和还原剂溶液,流量为:0.1L~100L/Min;

[0011] (6)反应完成后,将反应釜中溶液排入絮凝沉淀釜中,加入絮凝剂,快速搅拌1~60min后静置沉淀分离得到各种不同粒径范围的银粉。

[0012] 本发明的优选技术方案中,所述步骤(2)还原剂溶液配制中还原剂选自羟胺,硫酸羟胺,硝酸羟胺,维生素C,37%~40%的甲醛溶液,水合肼的一种或两种以上的混合物。

[0013] 本发明的优选技术方案中,还原剂在溶液中与前述步骤(1)中的金属离子摩尔比为:[金属离子]:[羟胺]=1:0.1~10,或[金属离子]:[硫酸羟胺]=1:0.1~10,或[金属离子]:[硝酸羟胺]=1:0.1~10,或[金属离子]:[维生素C]=1:0.1~10,或[金属离子]:[甲醛]=1:0.1~10,或[金属离子]:[水合肼]=1:0.1~10,充分搅拌后保持10~50℃恒温状态。

[0014] 本发明的优选技术方案中,所述步骤步骤(3)分散剂选用如下一种或多种:聚乙烯吡咯烷酮(PVP),聚乙二醇400,吐温40,丙三醇,将其加入到前述还原剂溶液体积0.5~2倍的去离子水中;该步骤利用自身反应初期分散剂抑制微纳米银粒子的团聚,从而在反应体系中存在定量的微纳米银颗粒来控制金属颗粒的后续生成,达到粒径可控的还原生长体系,在反应过程中起到良好的还原速率和晶核成长速度的控制。

[0015] 本发明的优选技术方案中,所述步骤(5)中微纳米气泡发生器产生的微纳米气泡直径1nm~900nm,更优选为1nm~500nm。

[0016] 本发明的优选技术方案中,所述步骤(5)分散剂溶液中纳米晶种是利用预先在分散剂溶液中产生的微纳米气泡作为晶种,银离子和还原剂在气泡膜表面反应生成微纳米银粒子,微纳米气泡可以有效抑制这些新生微纳米银粒子的团聚,从而在整个反应体系中利用这些新生的定量微纳米银粒子来控制银颗粒的持续生成,达到粒径可控的还原生长体系,同时在反应过程中起到良好的还原速率和晶核成长速度的控制,尤其银粉颗粒内部的疏松结构对于银粉的活性有很大帮助。

[0017] 本发明的优选技术方案中,所述银粉为球形和类球形微米级颗粒;粒径为0.1 μ m~10 μ m。

[0018] 本发明的优选技术方案中,所述银粉颗粒内部为疏松结构。

[0019] 本发明的第二方面要求保护一种上述方法制备得到的银粉。

[0020] 本发明中分散剂溶液,根据不同银粉粒径的生产要求,调节分散剂中在反应初期产生的微纳米气泡的数量,可以生产不同粒径的微米级银粉产品,因此生产过程中可以根据具体生产的金属粉末的粒径要求而进行调节微纳米气泡发生量。

[0021] 本发明的优点和有益效果是:

[0022] (1)本发明方法将预先加入到反应釜内分散剂溶液中引入微纳米气泡晶种,从而使得银离子在还原过程中粒径可控,可以快速稳定的从银氨溶液或含银离子盐溶液中将银离子还原成银粉,并保证所形成的银粉形貌为球型或类球型且粒径可以通过引入微纳米气泡晶种数量进行调节。

[0023] (2)该发明方法可以有效控制球形和类球形银粉在生产过程中的反应速率,对晶核生长速率和分散性具有良好的控制,所生产的球形和类球形银粉具有非常好的结晶度,球形度,高振实和高分散性,尤其银粉颗粒内部的疏松结构对于银粉的活性有很大帮助。

[0024] (3)本发明的制备方法可以应用于工业化生产,规模化生产以银粉为例:可达到5-150kg/批次,相对现有银粉生产技术的实验室制备方法具有显著的优越性。

[0025] (4)本发明制备方法简单,原料便宜,过程易控制,反应完全,所生产产品批次之间质量稳定,从而大大降低了产品不合格率,给企业带来可观的经济效益。

附图说明

[0026] 图1为本发明的方法的流程图。

[0027] 图2A,2B,2C为本发明方法制备得到的银粉的粒径检测示意图。

[0028] 图3为本发明方法制备得到的球形银粉的SEM电子微观图,其中,图3A为SEM电镜放大 $\times 20000$ 倍的球形银粉图,图3B为SEM电镜放大 $\times 5000$ 倍的球形银粉图,图3C为SEM电镜放大 $\times 5000$ 倍的球形银粉图,图3D为SEM电镜放大 $\times 20000$ 倍的球形银粉图,图3E为SEM电镜放大 $\times 2000$ 倍的球形银粉图,图3F为SEM电镜放大 $\times 2000$ 倍的球形银粉图。

具体实施方式:

[0029] 为进一步理解本发明,下面结合具体实施例对本发明优选方案进行描述,但是应当理解,这些描述只是为进一步说明本发明的特征和优点,而不是对本发明权利要求的限制。

[0030] 本发明中应用到的微纳米气泡发生器,为普通市售仪器。

[0031] 实施例1(银粉S001)

[0032] (1)含硝酸银溶液的氧化剂溶液配制,将硝酸银盐固体或等当量的硝酸银液体溶解于去离子水中,保持溶液中银离子摩尔浓度[银离子]= 0.3mol/l ,保持溶液 $20\sim 30^\circ\text{C}$ 恒温状态;

[0033] (2)含水合肼的还原剂溶液配制,在去离子水中加入水合肼溶液制成,根据含银氧化剂溶液中的银含量,保持溶液中摩尔比[银离子]:[水合肼]= $1:0.1\sim 5$,保持溶液 $10\sim 50^\circ\text{C}$ 恒温状态;

[0034] (3)分散剂溶液配制:在去离子水中加入一种或两种以上的PVP或聚乙二醇400溶解制成,其含量为 $50\sim 100\text{g/l}$,充分搅拌,保持溶液 $10\sim 50^\circ\text{C}$ 恒温状态;

[0035] (4)利用计量泵预先将含PVP或聚乙二醇400化合物的分散剂溶液打入反应釜,同时开启微纳米气泡发生器,在反应釜内的分散剂溶液中产生可控的微纳米气泡,随后通过微孔定量将含银的氧化剂溶液与含水合肼的还原剂溶液进行定量喷射到反应釜中(流量为: $10\text{L}\sim 20\text{L/Min}$);在强烈搅拌下(300rpm)还原反应,反应完成后通过加入絮凝剂沉淀分离得到各种不同粒径范围的银粉末。

[0036] 实施例2(银粉S002)

[0037] 氧化剂溶液配制:在 2000ml 广口瓶中配制含银 180g/L 的硝酸银溶液 500ml ,往其中加入质量百分浓度为 18% 的氨水 200ml ,得到银氨溶液,加热至 45°C 恒温备用;

[0038] 还原剂溶液配制:在另一 2000ml 广口瓶中配制含维生素C溶液和硫酸羟胺:将 50g 硫酸羟胺和 50g 维生素C溶解到 500ml 去离子水中,加热至 45°C 恒温备用;

[0039] 分散剂溶液配制:在 500ml 广口瓶中配制的分散剂溶液:将 65g PVP和 40ml 吐温40溶解在 250ml 去离子水中,加热至 35°C 备用;

[0040] 利用计量泵预先将分散剂溶液打入 5000ml 广口瓶中,同时开启微纳米气泡发生器,在反应釜内的分散剂溶液中产生可控的微纳米气泡,随后通过微孔定量同时将上述两

种配制好的氧化剂溶液和还原剂溶液在5000ml广口瓶中进行滴加混合,两种溶液的流量控制为150ml/min,并开始搅拌,搅拌速率400rpm,反应结束后,加入絮凝剂,搅拌10分钟后静置沉淀分离获得球形或类球形的银粉。

[0041] 实施例3:批量生产(银粉S003)

[0042] 在1000L的配制罐中加入250公斤硝酸银固体,加去离子800L,充分搅拌溶解后往其中加入质量百分浓度为23%的氨水250L,得到银氨溶液,加热至35℃备用(氧化剂溶液);

[0043] 在另一1000L的配制罐中加入500L去离子水,随后加入150公斤维生素C和55公斤硫酸羟胺,充分溶解后加热至35℃备用(还原剂溶液);

[0044] 在500L配制罐中将35kg PVP溶解在400L去离子水中,充分搅拌后,加热至35℃备用(分散剂溶液);

[0045] 利用计量泵将分散剂溶液预先打入3000L反应釜中,同时开启微纳米气泡发生器,在反应釜内的分散剂溶液中产生可控的微纳米气泡,随后通过微孔定量将上述两种配制好的氧化剂溶液和还原剂溶液在反应罐中进行喷射混合,两种溶液的喷射流量控制为50L/min,并开始搅拌,搅拌速率120rpm,在反应过程中滴加分散剂溶液,反应完全后,将反应液排入到5000L絮凝沉淀釜中,加入絮凝剂,开启搅拌,搅拌速率300rpm,快速充分搅拌30分钟后,静置沉淀分离获得球形或类球形平均粒径为0.1 μ m~10 μ m的银粉。

[0046] 如图1为根据本发明的发明制备得到的三组银粉的检测数据:

银粉指标		银粉 S001	银粉 S002	银粉 S003
粉 末 参 数	D100	<1.0 μ m	<10 μ m	<6 μ m
	D90	0.8 \pm 0.2 μ m	3.5 \pm 0.2 μ m	3.0 \pm 0.2 μ m
	D50	0.6 \pm 0.2 μ m	2.5 \pm 0.2 μ m	1.7 \pm 0.2 μ m
	D10	0.4 \pm 0.2 μ m	1.8 \pm 0.2 μ m	1.0 \pm 0.2 μ m
	比表 面积	0.8~1.1 m ² /g	0.2~0.5m ² /g	0.3~0.6 m ² /g
	振实 密度	\geq 3.5g/cm ³	\geq 5.5g/cm ³	\geq 5.0g/cm ³
	烧损 (530℃)	<0.7%	<0.5%	<0.6%
	形貌	球型	球型	球型

[0048] 且银粉S001的电镜图为3A和3D,银粉S002的电镜图为3B和3E,银粉S003的电镜图为3C和3F。

[0049] 本发明的技术内容及技术特征已揭示如上,然而熟悉本领域的技术人员仍可能基于本发明的教示及揭示而作种种不背离本发明精神的替换及修饰,因此,本发明保护范围应不限于实施例所揭示的内容,而应包括各种不背离本发明的替换及修饰,并为本专利申请权利要求所涵盖。

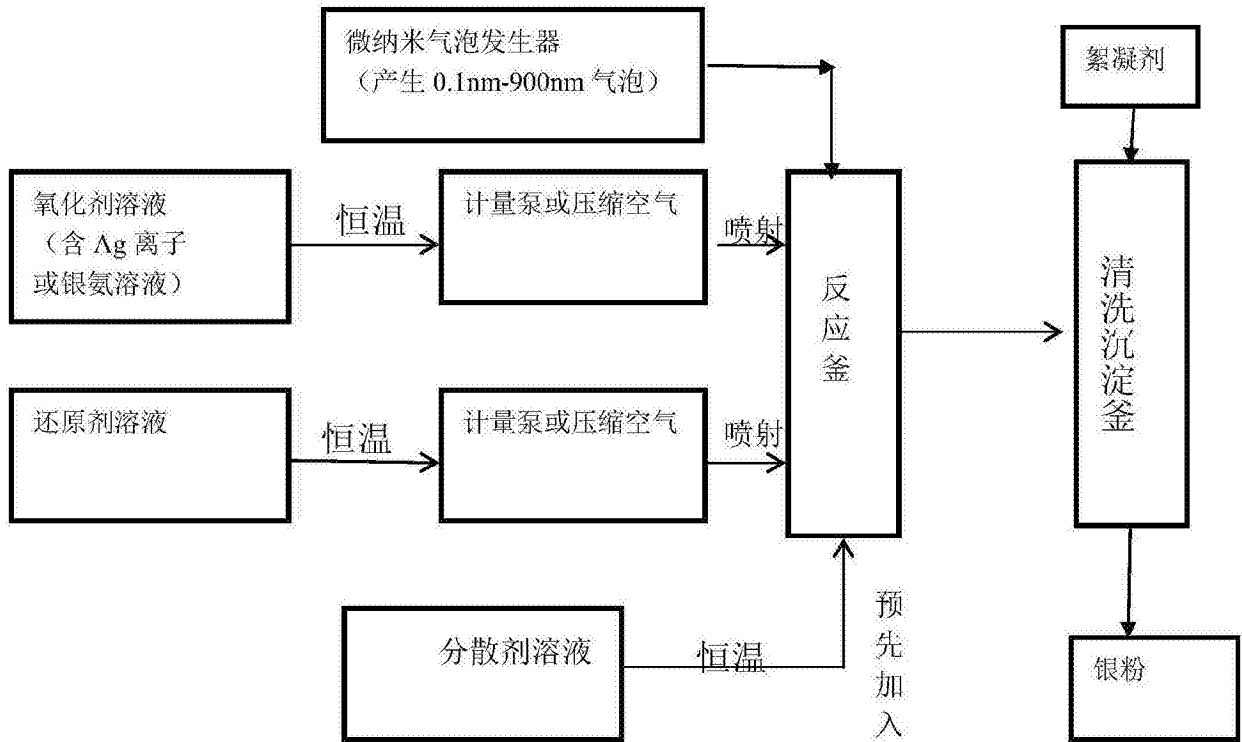


图1

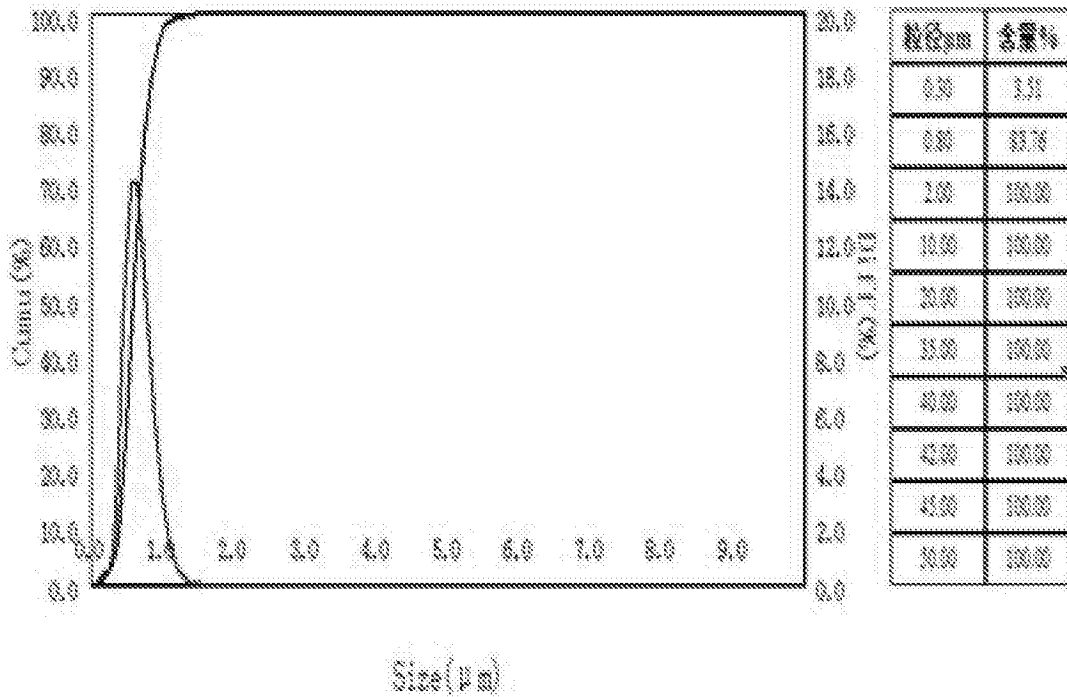


图2A

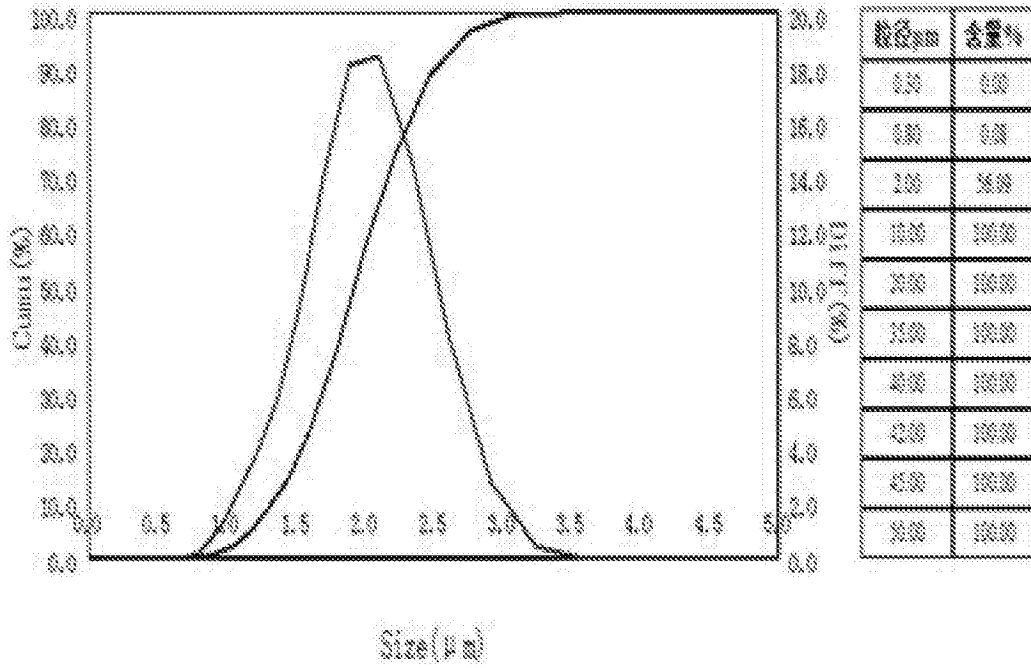


图2B

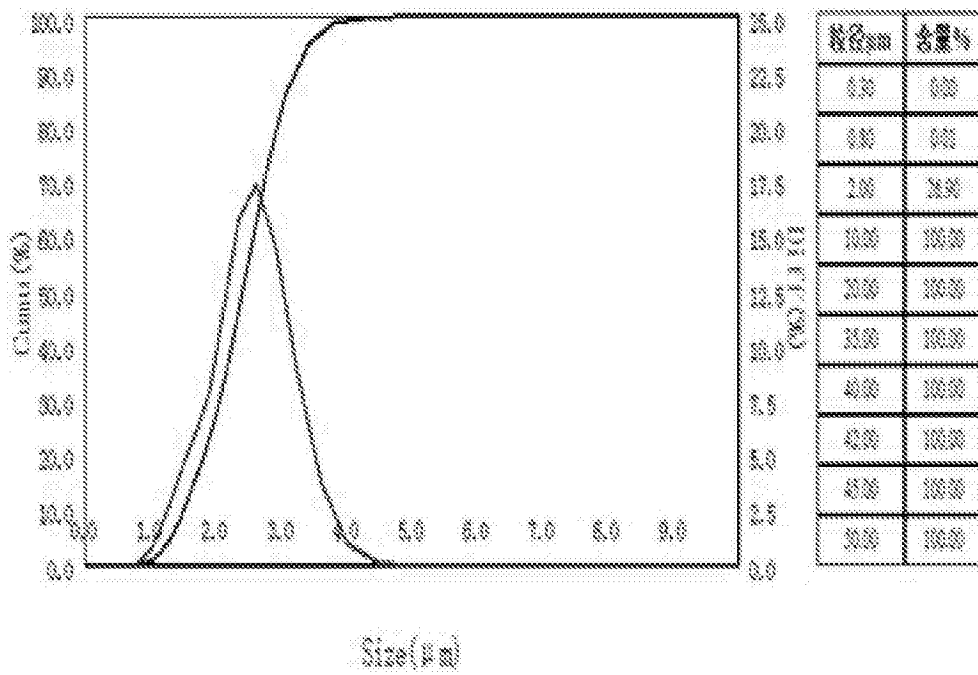
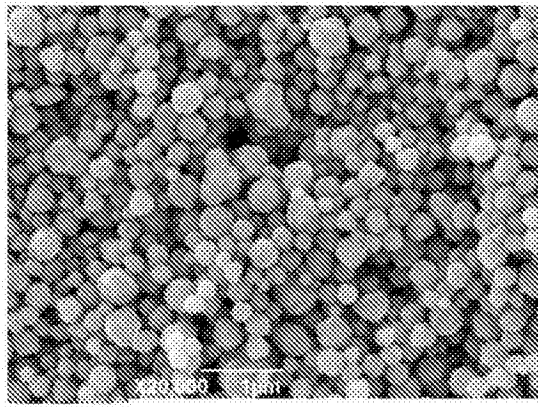
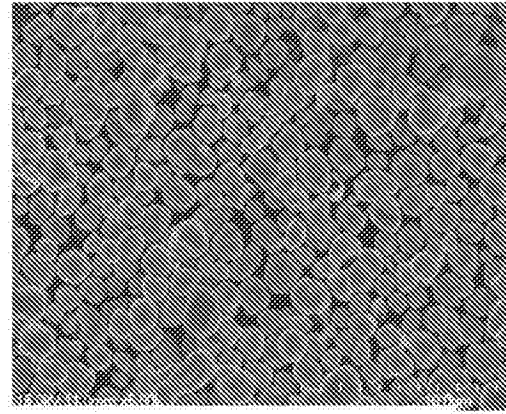


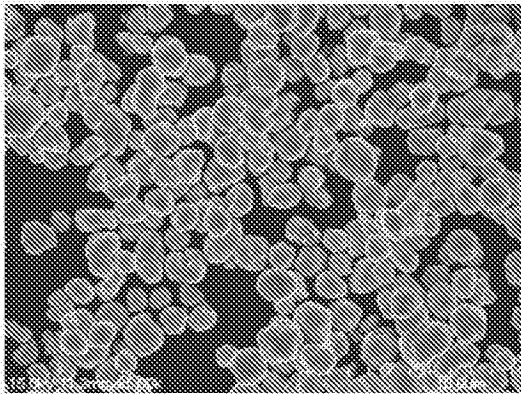
图2C



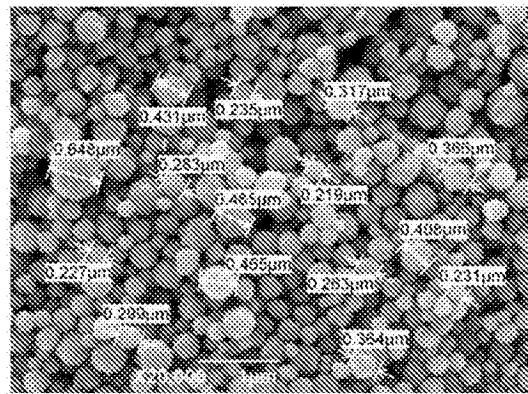
A



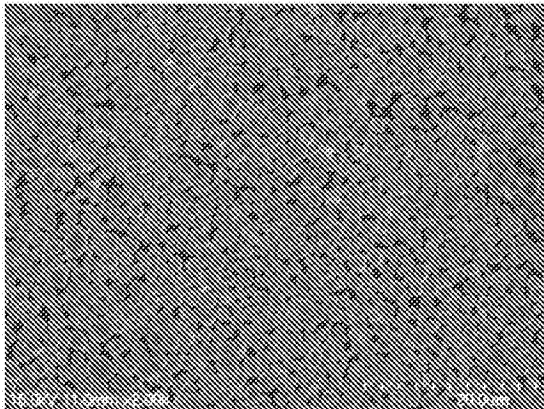
B



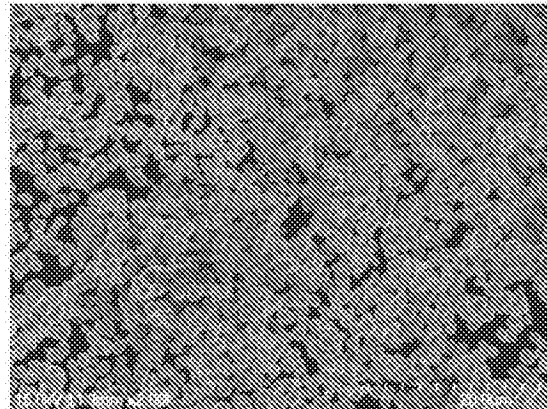
C



D



E



F

图3